



1772

PATENT  
0152-0586P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: KUDOU, Syuichi et al. Conf.: 6303  
Appl. No.: 10/024,174 Group: Unassigned  
Filed: December 21, 2001 Examiner: Unassigned  
For: POLYOXYMETHYLENE RESIN COMPOSITION  
AND MOLDED ARTICLES MADE THEREFROM

LETTER

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

RECEIVED  
MAY 28 2002  
TC 1700

May 24, 2002

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

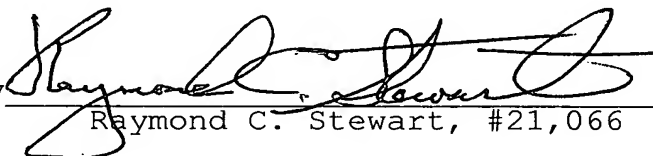
| <u>Country</u> | <u>Application No.</u> | <u>Filed</u>      |
|----------------|------------------------|-------------------|
| JAPAN          | 2000-396066            | December 26, 2000 |

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By   
Raymond C. Stewart, #21,066

RG  
RCS/RG: bmp  
0152-0586P

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

Attachment



日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

Birch, Stewart, Kolasch & Birch, LLP.  
703/205-8000  
Kudou et al.  
Filed: 12-21-2001  
SN: 10/024,174  
Inv: Kudou et al.  
Docu # : 0152-0586 P

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年12月26日

出願番号

Application Number:

特願2000-396066

出願人

Applicant(s):

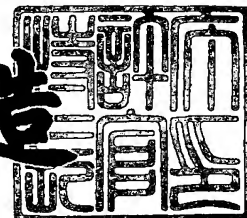
旭化成株式会社

RECEIVED  
MAY 28 2002  
TC 1700

2001年12月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3109681

【書類名】 特許願

【整理番号】 X12-01439

【提出日】 平成12年12月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 59/00

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社  
                                内

    【氏名】 工藤 修一

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社  
                                内

    【氏名】 堀尾 光宏

【特許出願人】

    【識別番号】 000000033

    【氏名又は名称】 旭化成工業株式会社

    【代表者】 山本 一元

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 011187

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリオキシメチレン樹脂組成物およびその成形体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリオキシメチレン樹脂 40～99.5重量部、(B) (b-1) ポリエーテルエステルアミドと(b-2) 酸変性オレフィン系樹脂からなり、(b-1)/(b-2)の割合が10/90～90/10重量%の範囲である樹脂 0.5～60重量部からなる樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 成分が連続相をとり、(B) 成分が球状または球が重なりあった形状の分散相で存在し、分散粒子径が0.1～20 $\mu$ の範囲である請求項1記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1または2記載のポリオキシメチレン樹脂組成物を成形して得られる成形体。

【請求項4】 請求項1または2のポリオキシメチレン樹脂組成物を成形、切削、または成形・切削加工して得られる機構部品、アウトサートシャーシの樹脂部品、シャーシ、トレーおよび側板からなる群から選ばれた少なくとも一種の部品。

【請求項5】 機構部品が、ギヤ、カム、スライダー、レバー、アーム、クランチ、関節、軸、軸受け、キーステムおよびキートップからなる群から選ばれる少なくとも一種の部品である請求項4の部品。

【請求項6】 プリンターおよび複写機に代表されるOA機器に使用される請求項4または5の部品。

【請求項7】 VTRおよびビデオムービーに代表されるビデオ機器に使用される請求項4または5の部品。

【請求項8】 カセットプレーヤー、LD、MD、CD(含CD-ROM、CD-R、CD-RW)、DVD(含DVD-ROM、DVD-R、DVD-RAM、DVD-Audio)、ナビゲーションシステムおよびモバイルコンピューターに代表される音楽、映像または情報機器に使用される請求項4または5の部品。

【請求項9】 携帯電話およびファクシミリに代表される通信機器に使用さ

れる請求項4または5の部品。

【請求項10】 クリップ、スルーアンカー、タンク、燃料タンク、燃料タンクの周辺部品に代表される自動車内外装部品に使用される請求項4または5の部品。

【請求項11】 使い捨てカメラ、玩具、ファスナー、コンベア、バックルおよび住設機器に代表される工業雑貨に使用される請求項4または5の部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリオキシメチレン樹脂の熱安定性を損なうことなく、優れた耐衝撃性と帯電防止性能の付与された組成物であり、さらに摺動性と剛性を付与した組成物である。本発明の組成物は精密機器、家電・OA機器、自動車、工業材料および雑貨などにおける部品に好適である。

【0002】

【従来の技術】

ポリオキシメチレン樹脂はバランスのとれた機械的性質と優れた耐摩耗性をもつエンジニアリング樹脂として、各種の機構部品をはじめ、OA機器などに広く用いられている。しかしながら、ポリオキシメチレン樹脂は耐衝撃性が十分なレベルではない。このため、ポリオキシメチレン樹脂とエラストマー成分との組成物とする試みがなされている。

【0003】

特開昭59-155453号公報、特開昭59-145243号にはポリオキシメチレン樹脂にポリウレタン樹脂を配合する技術が、特開昭54-155248号公報にはポリオキシメチレン樹脂にオレフィン系エラストマーとポリウレタンを配合する技術が、特開昭62-036451号公報にはポリアセタール樹脂に多層インターポリマーと熱可塑性ポリウレタンを配合する技術が、特開昭63-2800758号公報にはポリオキシメチレンに熱可塑性ポリウレタンとポリエーテルブロックコポリアミドを配合する技術が、特開平8-183115号公報にはポリアセタール樹脂にポリアルキレンオキサイドを配合技術が示されてい

る。これらの技術の中で、実際に市販され実用レベルにあるのはポリウレタンを添加する技術であるが、ポリウレタン樹脂は高価で多量に添加しないと耐衝撃性を発現しない欠点がある。

【0004】

また、本願に用いるポリエーテルエステルアミドを用いる技術としては、特開昭59-191752号公報には、ポリアセタール樹脂にポリエーテルエステルアミドを配合した帯電防止性に優れた樹脂が、特開昭63-110245号公報にはポリアセタール樹脂とポリエーテルエステルアミドからなる耐衝撃性と帯電防止性能に優れた樹脂が、特開平1-81845号公報にはポリアセタール樹脂とポリエーテルエステルアミドからなる耐衝撃性と帯電防止性能に優れた樹脂が、特開平4-168145号公報にはポリアセタール樹脂とポリエーテルエステルアミドおよび潤滑剤からなる機械的特性、帯電防止性能および摩擦摩耗特性に優れた材料が示されている。これらは耐衝撃性において、前記ポリウレタン系に較べて大幅に劣っている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ポリオキシメチレン樹脂の熱安定性を保持しつつ、著しく優れた耐衝撃性を有し、さらに帯電防止性能を有する組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、ポリオキシメチレン樹脂に各種の耐衝撃改良材の添加を検討した結果、(A) ポリオキシメチレン樹脂、(B) (b-1) ポリエーテルエステルアミドと(b-2) 酸変性オレフィン系樹脂、(b-1)/(b-2)の割合が特定の範囲である樹脂からなる組成物が、ポリオキシメチレン樹脂の熱安定性を損なうことなく、優れた耐衝撃性を発現することを見だし、本発明を完成させた。

【0007】

すなわち、本発明は、

1. (A) ポリオキシメチレン樹脂 40～99.5重量部、(B) (b-1) ポリエーテルエステルアミドと(b-2) 酸変性オレフィン系樹脂からなり、(b-1)/(b-2)の割合が10/90～90/10重量%の範囲である樹脂0.5～60重量部からなる樹脂組成物、
2. (A) 成分が連続相をとり、(B) 成分が球状または球が重なりあった形状の分散相で存在し、その分散粒子径が0.1～20 $\mu$ の範囲である1記載のポリオキシメチレン樹脂組成物、
3. 1または2記載のポリオキシメチレン樹脂組成物を成形して得られる成形体、

【0008】

4. 1または2記載のポリオキシメチレン樹脂組成物を成形、切削または成形・切削加工して得られる機構部品、アウトサートシャーシの樹脂部品、シャーシ、トレイおよび側板からなる群から選ばれた少なくとも一種の部品、
5. 機構部品が、ギヤ、カム、スライダー、レバー、アーム、クラッチ、関節、軸、軸受け、キーステムおよびキートップからなる群から選ばれる少なくとも一種の部品である4記載の部品、
6. プリンターおよび複写機に代表されるOA機器に使用される4または5記載の部品、

【0009】

7. VTRおよびビデオムービーに代表されるビデオ機器に使用される4または5記載の部品、
8. カセットプレーヤー、LD、MD、CD(含CD-ROM、CD-R、CD-RW)、DVD(含DVD-ROM、DVD-R、DVD-RAM、DVD-Audio)、ナビゲーションシステムおよびモバイルコンピューターに代表される音楽、映像または情報機器に使用される4または5記載の部品、

【0010】

9. 携帯電話およびファクシミリに代表される通信機器に使用される4または5記載の部品、
10. クリップ、スルーアンカー、タンク、燃料タンクおよび燃料タンクの周辺

部品に代表される自動車内外装部品に使用される4または5記載の部品、

11. 使い捨てカメラ、玩具、ファスナー、コンベア、バックルおよび住設機器に代表される工業雑貨に使用される4または5記載の部品である。

【0011】

本発明の(A)成分に用いられるポリオキシメチレン樹脂はホルムアルデヒド、またはその3量体であるトリオキサンや4量体であるテトラオキサンなどの環状オリゴマーを重合し、重合体の両末端をエーテル、エステル基により封鎖したホモポリマーをはじめ、ホルムアルデヒドまたはその3量体であるトリオキサンや4量体であるテトラオキサンと、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,3-ジオキサラン、グリコールのホルマール、ジグリコールのホルマールなどとを共重合させて得られた炭素数2~8のオキシアルキレン単位をオキシメチレンに対して、0.1~20モル%を含有するオキシメチレンコポリマーやさらに分岐状分子鎖を有するもの、オキシメチレン単位からなるセグメント50重量%以上と異種セグメント50重量%以下とを含有するオキシメチレンブロックポリマーのうちの少なくとも一種である。

【0012】

オキシメチレンブロックポリマーとしては、特開昭57-31918号公報に示されるポリアルキレングリコールとポリオキシメチレンホモポリマーとのブロックポリマー、特願平11-216654号公報に開示された水素添加ポリブタジエンとオキシメチレンコポリマーのブロックポリマーが好ましい。

また、これらポリオキシメチレン樹脂はその目的によって使い分けすることが出来る。撓動性や剛性の観点からはホモポリマーやコモノマー量の少ないコポリマーの使用が好ましく、熱安定性や耐衝撃性の観点からはコモノマー量の多いコポリマーや水素添加ポリブタジエンとオキシメチレンコポリマーのブロックポリマーの使用が好ましい。

【0013】

また、本発明で用いるポリオキシメチレン樹脂の溶融指数MI (ASTM-D1238-57Tの条件で測定)は、0.5g/10分から100g/10分、



好ましくは1.0g/10分から80g/10分である。0.5g/10分未満では成形加工が困難であり、100g/10分を超えると耐久性が不十分である。

本発明のポリオキシメチレン樹脂には、従来のポリオキシメチレン樹脂に使用されている安定剤、例えば熱安定剤、耐候（光）安定剤を単独、またはこれらを組み合わせて用いることが出来る。熱安定剤としては酸化防止剤、ホルムアルデヒドやギ酸の捕捉剤およびこれらの併用が効果を発揮する。

【0014】

酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましく、例えば、*n*-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、*n*-オクタデシル-3-(3'-メチル-5'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、*n*-テトラデシル-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、1,6-ヘキサンジオール-ビス-(3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)、

【0015】

1,4-ブタンジオール-ビス-(3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)、トリエチレングリコール-ビス-(3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)、テトラキス-(メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネートメタン、3,9-ビス(2-(3-(3-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル)2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン、

【0016】

N,N'-ビス-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェノール)プロピオニルヘキサメチレンジアミン、N,N'-テトラメチレンビス-3-(3'-メチル-5'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェノール)プロピオニルジアミン、N,N'-ビス-(3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキ

シフェノール) プロピオニル) ヒドラジン、N-サリチロイル-N'-サリチリデンヒドラジン、3-(N-サリチロイル) アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、N, N'-ビス(2-(3-(3, 5-ジブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ) エチル) オキシアミド等がある。

## 【0017】

これらヒンダードフェノール系酸化防止剤のなかでもトリエチレングリコール-ビス-(3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)、テトラキス-(メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネートメタンが好ましい。

ホルムアルデヒドやギ酸の捕捉剤としては、(イ) ホルムアルデヒド反応性窒素を含む化合物および重合体、(ロ) アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩、カルボン酸塩またはアルコキシド等が挙げられる。

## 【0018】

(イ) ホルムアルデヒド反応性窒素を含む化合物としては、(1) ジシアンジアミド、(2) アミノ置換トリアジン、(3) アミノ置換トリアジンとホルムアルデヒドとの共縮合物等が挙げられる。

(2) アミノ置換トリアジンとしては、例えば、グアナミン(2, 4-ジアミノ-*sym*-トリアジン)、メラミン(2, 4, 6-トリアミノ-*sym*-トリアジン)、N-ブチルメラミン、N-フェニルメラミン、N, N-ジフェニルメラミン、N, N-ジアリルメラミン、N, N', N'-トリフェニルメラミン、N-メチロールメラミン、N, N'-ジメチロールメラミン、N, N', N'-トリメチロールメラミン、ベンゾグアナミン(2, 4-ジアミノ-6-フェニル-*sym*-トリアジン)、2, 4-ジアミノ-6-メチル-*sym*-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ブチル-*sym*-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ベンジルオキシ-*sym*-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ブトキシ-*sym*-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-シクロヘキシル-*sym*-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-クロロ-*sym*-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-メルカプト-*sym*-トリアジン、2, 4-ジオキシ-6-アミノ-*sym*-トリアジン(アメライト)、2-オキシ-4, 6-ジアミノ-*sym*-ト

リアジン（アメリン）、N, N', N' - テトラシアノエチルベンゾグアナミンなどがある。

【 0 0 1 9 】

（3）アミノ置換トリアジンとホルムアルデヒドとの共縮合物としては、例えば、メラミン-ホルムアルデヒド重縮合物、などがある。これらの中で、ジシアンジアミド、メラミンおよびメラミン-ホルムアルデヒド重縮合物が好ましい。

さらに（イ）ホルムアルデヒド反応性窒素基を有する重合体としては、（1）ポリアミド樹脂、（2）アクリルアミドおよびその誘導体又はアクリルアミドおよびその誘導体と他のビニルモノマーとを金属アルコラートの存在下で重合して得られる重合体、（3）アクリルアミドおよびその誘導体又はアクリルアミドおよびその誘導体と他のビニルモノマーとをラジカル重合の存在下で重合して得られる重合体、（4）アミン、アミド、尿素およびウレタン等窒素基を含有する重合体でも良い。

【 0 0 2 0 】

（1）のポリアミド樹脂としてはナイロン4-6、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン6-12、ナイロン12等およびこれらの共重合体、例えば、ナイロン6/6-6、ナイロン6/6-6/6-10、ナイロン6/6-12等が挙げられる。（2）アクリルアミドおよびその誘導体又はアクリルアミドおよびその誘導体と他のビニルモノマーとを金属アルコラートの存在下で重合して得られる重合体としては、ポリ-β-アラニン共重合体が挙げられる。これらのポリマーは特公平6-12259号（対応USP5, 015, 707）、特公平5-87096号、特公平5-47568号および特開平3-234729号の各公報記載の方法で製造することができる。

（3）アクリルアミドおよびその誘導体又はアクリルアミドおよびその誘導体と他のビニルモノマーとをラジカル重合の存在下で重合して得られる重合体は、特開平3-28260号公報（対応USP5, 011, 890）記載の方法で製造することが出来る。

【 0 0 2 1 】

（ロ）アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩、カルボン

酸塩またはアルコキシドとしては、例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムもしくはバリウムなどの水酸化物、上記金属の炭酸塩、リン酸塩、珪酸塩、硼酸塩、カルボン酸塩が挙げられる。該カルボン酸塩のカルボン酸は、10～36個の炭素原子を有する飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸等であり、これらのカルボン酸はヒドロキシル基で置換されていてもよい。飽和脂肪族カルボン酸としては、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、セロプラスチン酸が挙げられる。不飽和脂肪族カルボン酸は、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸などが挙げられる。又、アルコキシドとして、上記金属のメトキシド、エトキシドなどが挙げられる。

## 【0022】

耐候（光）安定剤としては、（イ）ベンゾトリアゾール系物質、（ロ）シュウ酸アニリド系物質および（ハ）ヒンダードアミン系物質が好ましい。（イ）ベンゾトリアゾール系物質としては、例えば2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3,5-ジ-イソアミルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3,5-ビス-（ $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル）フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル）ベンゾトリアゾール等が挙げられ、好ましくは2-[2'-ヒドロキシ-3,5-ビス-（ $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル）フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル]ベンゾトリアゾールである。

## 【0023】

（ロ）シュウ酸アニリド系物質としては、例えば、2-エトキシ-2'-エチルオキザリックアシッドビスアニリド、2-エトキシ-5-*t*-ブチル-2'-エチルオキザリックアシッドビスアニリド、2-エトキシ-3'-ドデシルオキザリックアシッドビスアニリド等が挙げられる。これらの物質はそれぞれ単独で

用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。

(ハ) ヒンダードアミン系物質としては、4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルアセトキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ステアリルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、

【0024】

4-フェノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(エチルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(シクロヘキシルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン)-カーボネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-オキサレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-マロネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケート、

【0025】

ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-アジペート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-テレフタレート、1, 2-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ)-エタン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ)-p-キシレン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)トリレン-2, 4-ジカルバメート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ヘキサメチレン-1, 6-ジカルバメート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボキシレート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ベンゼン-1,

3, 4-トリカルボキシレート等が挙げられ、好ましくはビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケートである。

【0026】

上記ヒンダードアミン系物質はそれぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。また上記ベンゾトリアゾール系物質およびシュウ酸アニリド系物質の少なくとも一種とヒンダードアミン系物質の組合せが最も好ましい。

本発明の(B)成分に用いられる(b-1)ポリエーテルエステルアミドは、両末端にカルボキシル基を有するポリアミドとポリエーテルまたはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物とからなるブロック共重合体である。

【0027】

両末端にカルボキシル基を有するポリアミドは(1)ラクタムの開環重合体、(2)アミノカルボン酸の重縮合体若しくは(3)ジカルボン酸とジアミンの重縮合体であり、(1)のラクタムとしてはカプロラクタム、エナントラクタム、ラウロラクタム、ウンデカノラクタム等が挙げられる。(2)のアミノカルボン酸としては $\omega$ -アミノカブロン酸、 $\omega$ -アミノエナント酸、 $\omega$ -アミノカプリル酸、 $\omega$ -アミノペルゴン酸、 $\omega$ -アミノカプリン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等が挙げられる。(3)のジカルボン酸としてはアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジ酸、ドデカンジ酸、イソフタル酸等が挙げられ、またジアミンとしてはヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン等が挙げられる。上記ポリアミド形成用モノマーとして例示したものは2種以上を併用しても良い。

【0028】

両末端にカルボキシル基を有するポリアミドは、炭素数4~20の酸成分を分子量調整剤として使用し、これの存在下に上記ポリアミド形成モノマーを常法により開環重合あるいは重縮合させることによって得られる。炭素数4~20のジカルボン酸としてはコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジ酸、ドデカンジ酸等の脂肪族ジカ

ルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、ジシクロヘキシル-4, 4-ジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、3-スルホイソフタルナトリウム、3-スルホイソフタル酸カリウム等のイソフタル酸アルカリ金属塩である。かかるポリアミドの数平均分子量は、300～15000、好ましくは500～5000である。

## 【0029】

一方、ポリエーテルブロック単位としては、(1)炭素数2～4の開環されたアルキレンオキサイドを構成単位とするポリアルキレンオキサイドと(2)ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物である。(1)炭素数2～4の開環されたアルキレンオキサイドを構成単位とするポリアルキレンオキサイドは、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリ(1, 2ブチレンオキサイド)、ポリ(1, 4-ブチレンオキサイド)、ポリ(テトラメチレンオキサイド)またはこれらの混合物若しくは共重合体である。

## 【0030】

(2)ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物はビスフェノールA(4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-プロパン)、ビスフェノールF(4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン)、ビスフェノールS(4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン)および4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-ブタン)等が挙げられ、このビスフェノール類にアルキレンオキサイドを付加させることにより得られる。またアルキレンオキサイドとしてはエチレンオキサイドが好ましく、他のアルキレンオキサイドを併用することも出来るが、他のアルキレンオキサイドはエチレンオキサイドの10重量%以下が好ましい。かかるポリエーテルまたはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物ポリエーテルブロック単位の分子量は200～8000、好ましくは500～3000である。

## 【0031】

この(b-1)ポリエーテルエステルアミドの製法は、特公平2-57583号公報および特許2565846号公報明細書に示される方法で製造することが出来る。

かくして得られるポリエーテルエステルアミド共重合体の分子量は、本発明の目的からは特に制限されないが、一般に1000～50000、好ましくは10000から40000である。さらに、該共重合体中のラクタム成分またはポリアミド成分対ポリエーテル成分の構成比率は、15～90重量%対85～10重量%の範囲、望ましくは20～80重量%対80～20重量%である。ポリアミド成分が15%より少ないと酸変性オレフィン系樹脂との結合が不十分となり、ポリエーテルブロックが10重量%より少ないとポリオキシメチレン樹脂との界面接着強度が低下するため好ましくない。また、上記ポリエーテルエステルアミドは2種類以上を併用することは当然可能である。

#### 【0032】

本発明の(B)成分に用いられる(b-2)酸変性ポリオレフィン系樹脂は、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1等の $\alpha$ -オレフィンの単独または共重合性単量体との共重合体(ランダム、ブロックまたはグラフト重合体)などが例示でき、前記共重合性単量体としては共役ジエン成分(ブタジエン、イソプレン、ピペリレンなど)、非共役ジエン(1,4-ヘキサジエン、シクロペンタジエン、5-エチリデンノルボルネン、2,5-ノルボナジエンなど)、(メタ)アクリル酸またはそのエステル誘導体(メタクリル酸メチルなど)、(メタ)アクリロニトリル、芳香族ビニル単量体(スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-tert-ブチルスチレンなど)、ビニルエーテル(ビニルメチルエーテルなど)、ビニルエステル(酢酸ビニルなど)であるオレフィン系樹脂を $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸(アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ナジック酸)／またはその酸無水物で(必要により過酸化物を併用して)変性したものであり、各種のオレフィン類と酸無水物を共重合したものでも良い。

#### 【0033】

前記、オレフィン系樹脂の酸変性率は通常0.01～15重量部の範囲であり、0.1～10重量部の範囲が好ましい。また、樹脂の組成、分子量および酸変



性率の異なるものを2種以上併用することは当然有効であるし、未変性のオレフィン系樹脂に酸変性オレフィン系樹脂を混合したものをを用いることも有効である。

この(b-1)ポリエーテルエステルアミドと(b-2)酸変性オレフィン系樹脂との割合は、(b-1)/(b-2)が10/90~90/10重量%の範囲であり、好ましくは15/85~85/15重量%の範囲であり、さらに好ましくは20/80~80/20重量%の範囲である。(b-1)が10%未満では、酸変性オレフィン系樹脂の酸成分により押出時にポリオキシメチレン樹脂が分解したり、組成物した場合にも耐衝撃性が低下するなどの問題があり好ましくなく、(b-2)が10%未満ではポリオキシメチレン樹脂との相溶性が悪くなる分散粒径を保持できなくなるため好ましくない。

#### 【0034】

また、(b-1)ポリエーテルエステルアミドと(b-2)酸変性オレフィン系樹脂におけるアミド基と酸基の割合はアミド基量100モルに対して、酸基が80モル以下の割合であることが好ましく、さらに好ましくは60モル以下である。酸基が80モルを超えると、残存する酸基の量が増加するため、加工時にポリオキシメチレン樹脂が分解するため好ましくない。

また、(b-1)ポリエーテルエステルアミドと(b-2)酸変性オレフィン系樹脂からなる(B)成分は(A)ポリオキシメチレン樹脂成分中に球状および球が重なりあった形状の分散相で存在し、その分散粒子径は0.1~20 $\mu$ mの範囲であり、好ましくは0.1~15 $\mu$ mの範囲であり、さらに好ましくは0.1~10 $\mu$ mの範囲である。分散粒径が20 $\mu$ mを超えると耐衝撃性が低下すると共に表面外観が悪くなるため好ましくなく、分散粒子径を0.1 $\mu$ m以下にすることは現状では困難である。

#### 【0035】

さらに本発明のポリオキシメチレン樹脂組成物は所望に応じて、本発明の目的を損なわない範囲で、従来ポリオキシメチレン樹脂で用いられる各種の添加剤、例えば、潤滑剤、アルコール、脂肪酸、アルコールと脂肪酸とのエステル、アルコールとジカルボン酸とのエステル、ポリオキシアルキレングリコールおよび平

均重合度が10～500であるオレフィン化合物およびシリコンオイル、シリコンガム、ポリオレフィンにシリコンガムを緩やかにグラフトしたポリオレフィングラフトシリコンなどのシリコン化合物、各種無機充填剤、他の熱可塑性樹脂、柔軟剤、結晶核剤、離型剤、染料、顔料などを用いることが出来る。

## 【0036】

無機充填剤は、繊維状・粉子状・板状・中空状のいずれであってもかまわない。繊維状充填剤としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、炭素繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化硅素繊維、硼素繊維、チタン酸カリウム繊維、さらにステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮、等の金属繊維等の無機質繊維があげられる。また、繊維長の短いチタン酸カリ、酸化亜鉛、酸化チタン等のウイスキーや針状ウォラストナイト（珪酸カルシウム）も含まれる。

## 【0037】

粉子状充填剤としては、カーボンプラック、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、珪酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、ネフェリンサイナイト、クリストバライト、ウォラストナイト（珪酸カルシウム）、酸化鉄、酸化チタン、アルミナ、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト、リン酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、炭化珪素、窒化硅素、窒化硼素、各種金属粉末等があげられる。

板状充填剤としてはマイカ、ガラスフレーク、各種金属箔があげられる。中空状充填剤としては、ガラスバルーン、シリカバルーン、シラスバルーン、金属バルーン等があげられ、これらの充填剤は1種又は2種以上を併用して使用することが可能である。

## 【0038】

また、これらの充填剤は表面処理されたもの、表面処理されていないもの、何れも使用可能であるが、成形品表面の平滑性、機械的特性の面から表面処理の施されたものの使用が好ましい場合がある。表面処理剤としては従来公知のものが使用可能である。例えば、シラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコニウム系等の各種カップリング処理剤が使用できる。具体的にはN-（2-アミノ

エチル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリスステアロイルチタネート、ジイソプロポキシアノモニウムエチルアセテート、*n* - ブチルジルコネート等が挙げられる。)

本発明の組成物の製造方法は一般的に使用されている溶融混練機を用いることが出来る。溶融混練機としてはニーダー、ロールミル、単軸押出機、二軸押出機、多軸押出機等上げることが出来る。このときの加工温度は180～240℃であることが好ましく、品質や作業環境の保持のためには不活性ガスによる置換や一段および多段ベントで脱気することが好ましい。

#### 【0039】

本発明の組成物は請求項に示したような用途に使用することが可能であるが、これらの用途において、通常のポリオキシメチレン樹脂と各種の接着方法（超音波接着、高周波接着、熱板接着、熱プレス成形、多相射出成形、多相ブロー成形など方法は問わない。）を用いて、2相以上の成形品とすることで、ポリオキシメチレン樹脂の優れた性能（靱性、剛性、摺動性、耐薬品性、耐ガソリン透過性など）を保持したまま、優れた耐衝撃性を付与することが可能となる。具体的には、内側がポリアセタール樹脂で外側を本発明の組成物で成形したガソリントankや配管、バルブなどガソリントank周辺部品に好適である。

#### 【0040】

##### 【発明の実施の形態】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。はじめに、実施例および比較例で使用する成分の内容と評価方法を以下に示す。

##### 使用成分の内容

##### A. ポリオキシメチレン樹脂

A-1 ; 1, 3 ジオキソラン 1. 3 モル% を共重合成分として含む、曲げ弾性率 2. 60 GPa で、メルトインデックス 3. 0 g / 10 分 (ASTM D-1238-57T) のポリオキシメチレンコポリマー

A-2 ; 1, 3 ジオキソラン 0. 5 モル% を共重合成分として含む、曲げ弾性率 2. 94 GPa で、メルトインデックス 3. 0 g / 10 分 (ASTM D-12

38-57T) のポリオキシメチレンコポリマー

A-3 ; 1, 3 ジオキソラン 2. 5 モル% を共重合成分として含む、曲げ弾性率 2. 94 GPa で、メルトインデックス 3. 0 g/10 分 (ASTM D-12 38-57T) のポリオキシメチレンコポリマー

【0041】

A-4 ; 下記製法によって得られたポリオキシメチレンブロックコポリマー。  
水+ギ酸=4 ppm であるトリオキサンを 40 モル/hr で、同時に環状ホルマールとして 1, 3-ジオキソランを 1 モル/hr で重合機に供給し、重合触媒としてシクロヘキサンの溶解させた三フッ化ホウ素ジ-n-ブチルエーテラートをトリオキサン 1 モルに対し  $10 \times 10^{-5}$  モルになるように、また連鎖移動剤として下記【式 1】の両末端ヒドロキシ基水素添加ポリブタジエン ( $M_n = 2330$ ) をトリオキサン 1 モルに対し  $1 \times 10^{-3}$  モルになるように連続的にフィードし重合を行った。

【0042】

【化 1】



【0043】

重合機から排出されたポリマーをトリエチルアミン 1 % 水溶液中に投入し重合触媒の失活を完全に行った後、そのポリマーを濾過、洗浄し、濾過洗浄後の粗ポリオキシメチレン共重合体 1 重量部に対し、第 4 級アンモニウム化合物として、トリエチル (2-ヒドロキシエチル) アンモニウム蟻酸塩を窒素の量に換算して 20 重量 ppm になるように添加し、均一に混合した後 120 °C で乾燥した。

次に、上記乾燥粗ポリオキシメチレン共重合体 100 重量部に対し、酸化防止剤としてトリエチレングリコールビス [3- (3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] を 0. 3 重量部添加し、ベント付き 2 軸スクリー式押出機に供給した。押出機中の熔融しているオキシメチレン共

重合体に必要に応じて水および／またはトリエチルアミンを添加し、押出機の設定温度 200℃、滞留時間 5 分で不安定末端部の分解を行った。不安定末端部の分解されたポリオキシメチレン共重合体は 21 kPa の条件下で減圧脱気され、押出機ダイス部よりストランドとして押し出されカッターでペレタイズされた。

## 【0044】

得られたポリオキシメチレン共重合体はメルトインデックス 3.5 g/10 分 (ASTM D-1238-57T) であった。

(B) ポリエーテルエステルアミドと酸変性オレフィン系樹脂

(b-1) ポリエーテルエステルアミド

b-1-1; 3 L のステンレス製オートクレーブに、ε-カプロラクタム 105 重量部、アジピン酸 17.1 重量部、酸化防止剤 (イルガノックス 1010、チバスペシャルティケミカルズ社製) 0.3 重量部および水 6 重量部を仕込み、窒素置換後、220℃で加圧密閉化 4 時間加熱攪拌し、両末端にカルボキシル基を有するポリアミドオリゴマーを 117 部得た。

## 【0045】

次に数平均分子量 2,000 のビスフェノール A エチレンオキサイド付加物 22.5 重量部および酢酸ジルコニル 0.5 重量部を加え、245℃、133 Pa 以下の減圧下の条件で 5 時間重合し、粘ちようなポリマーを得た。このポリマーをベルト上にストランド状に取り出し、ペレタイズして、ポリエーテルエステルアミドを得た。

このものの相対粘度は 2.2 (0.5 重量%、m-クレゾール溶液、25℃) であり、NMR による共重合組成は以下の通りであった。

|                           |          |
|---------------------------|----------|
| ε-カプロラクタムの残基              | 28.3 重量部 |
| ビスフェノール A エチレンオキサイド付加物の残基 | 67.2 重量部 |
| アジピン酸の残基                  | 4.5 重量部  |

## 【0046】

b-1-2; 3 L のステンレス製オートクレーブに、ε-カプロラクタム 500 重量部、ポリエチレングリコール 450 重量部、酸化防止剤 (イルガノックス 1098、チバスペシャルティケミカルズ社製) 5 重量部の割合で仕込み、窒素

雰囲気下、260℃で1時間加熱攪拌して、均質透明溶液とした後、減圧を開始して、1時間で133Pa以下とした後、3時間反応させた。

得られた粘ちょうなポリマー溶液をストランド状に取り出し、ペレタイズして、ポリエーテルエステルアミドを得た。

このものの相対粘度は2.0(0.5重量%、m-クレゾール溶液、25℃)であり、NMRによる共重合組成は以下の通りであった。

|                |         |
|----------------|---------|
| ε-カプロラクタムの残基   | 50.0重量部 |
| ポリエチレングリコールの残基 | 50.0重量部 |

【0047】

b-1-3; 約50重量%のポリアミド12と約50重量%のポリ(テトラメチレンオキサイド)からなるポリエーテルエステルアミドブロック共重合体(ダイセルヒュールス社製ダイアミドE40)

b-1-4; 約60重量%のポリアミド12と約40重量%のポリ(テトラメチレンオキサイド)からなるポリエーテルエステルアミドブロック共重合体(ダイセルヒュールス社製ダイアミドE47)

【0048】

(b-2) 酸変性ポリオレフィン系樹脂

b-2-1; マレイン酸変性直鎖状低密度ポリエチレン(マレイン酸付加量が0.5重量%でメルトインデックス2.5g/10分(ASTM D-1238-57T))

b-2-2; マレイン酸変性直鎖状低密度ポリエチレン(マレイン酸付加量が1.0重量%でメルトインデックス3.0g/10分(ASTM D-1238-57T))

【0049】

b-2-3; マレイン酸変性直鎖状低密度ポリエチレン(マレイン酸付加量が1.5重量%でメルトインデックス3.0g/10分(ASTM D-1238-57T))

b-2-4; マレイン酸変性エチレンブテン共重合体(マレイン酸付加量が1.5重量%でメルトインデックス5.0g/10分(ASTM D-1238-5

7T))

b-2-5; マレイン酸変性水添スチレン-ブタジエンブロック共重合体(スチレン/ブタジエン=20/80重量%のタフテックH1052(旭化成工業(株)製)を無水マレイン酸で変性し、マレイン酸付加量が1.0重量%でメルトインデックス0.4g/10分(ASTM D-1238-57T))

【0050】

〔評価方法〕

(1) 分散粒子形状、粒径

後述の(4)で物性測定に使用した成形品を用いて、成形品の中心部を流動方向に直角に切削し、透過型電子顕微鏡を用いて、分散粒子の形状と粒子径を求めた。

(2) 熱安定性

ペレットを100℃で3時間乾燥した後、シリンダー温度215℃に設定された1オンス成形機(東洋機械金属(株)製 TI-30G)で滞留させた後、金型温度70℃、冷却時間1.5秒の条件で厚さ3mmの平板を成形し、成形品表面にシルバーが発生するまでの滞留時間を測定した。

【0051】

(3) 体積抵抗率

ペレットを80℃で3時間乾燥した後、シリンダー温度200℃に設定された5オンス成形機(東芝機械(株)製 IS-100E)を用いて、金型温度70℃、冷却時間30秒の条件で、130×110×3mmの平板を成形した。この平板を温度23℃、湿度50%の恒温槽で48時間放置した後、JIS K6911に従って測定を行った。

【0052】

(4) 物性評価

ペレットを80℃で3時間乾燥した後、シリンダー温度200℃に設定された5オンス成形機(東芝機械(株)製 IS-100E)を用いて、金型温度70℃、冷却時間30秒の条件で物性評価用試験片を成形した。この試験片を用いて下記の試験を行った。

1. 引張強度、伸度；ASTM D 6 3 8に基づいて測定。
2. 曲げ強度、弾性率；ASTM D 7 9 0に基づいて測定。
3. アイゾッド衝撃強度；ASTM D 2 5 6に基づいて、2 3℃と- 5 0℃で測定。

【0 0 5 3】

【実施例 1】

A-1成分のポリオキシメチレン樹脂95重量部（安定剤としてトリエチレングリコールビスー〔3-（3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕0.3重量%、ポリアミド66 0.05重量%、ステアリン酸カルシウム0.10重量%を含む）、（b-1-1）成分のポリエーテルエステルアミド2.5重量部および（b-2-3）成分の酸変性オレフィン系樹脂2.5重量部をブレンダーで均一にブレンドした後、200℃に設定されたL/D=30の30mmφ二軸押出機を用い、スクリー回転数200rpm、10kg/hrで溶融混練を行った。押出された樹脂はストランドカッターでペレットとした。このペレットを用いて測定を行い、結果を表1に示した。

【0 0 5 4】

【実施例 2～5】

表1に示す成分および量で実施例1と同様に実施した。結果を表1に示す。

【0 0 5 5】

【比較例 1～5】

表1に示す成分および量で実施例1と同様に実施した。結果を表1に示す。

【0 0 5 6】

【比較例 6、7】

表1に示す成分および量で実施例1と同様に実施したが押出時にポリオキシメチレン樹脂の分解発泡が生じた。

【0 0 5 7】

【実施例 6、7】

表1に示す成分および量で実施例1と同様に実施した。結果を表1に示す。

【0 0 5 8】



## 【実施例 8】

A-2 成分のポリオキシメチレン樹脂 65 重量部（安定剤としてトリエチレングリコール-ビス-〔3-（3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕 0.3 重量%、ポリアミド 66 0.05 重量%、ステアリン酸カルシウム 0.10 重量%を含む）、（b-1-1）成分のポリエーテルエステルアミド 17.5 重量部および（b-2-3）成分の酸変性オレフィン系樹脂 17.5 重量部をブレンダーで均一にブレンドした後、200℃に設定された L/D=30 の 30 mm φ 二軸押出機を用い、スクリー回転数 200 rpm、10 kg/hr で溶融混練を行った。押出された樹脂はストランドカッターでペレットとした。このペレットを用いて測定を行い、結果を表 2 に示した

【0059】

## 【実施例 9～17、比較例 8、9】

表 2 に示す成分および量で実施例 8 と同様に実施した。結果を表 2 に示す。

【0060】

【表 1】

| 組                   | 成                          | 実施例                  |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      | 比較例                  |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      | 実施例                  |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
|---------------------|----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                     |                            | -1                   | -2                   | -3                   | -4                   | -5                   | -1                   | -2                   | -3                   | -4                   | -5                   | -1                   | -2                   | -3                   | -4                   | -5                   | -6                   | -7                   | -8                   | -9                   | -10                  |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
| (A) 脂肪酸エステル樹脂       | (A-1)                      | 95                   | 75                   | 70                   | 65                   | 60                   | 100                  | 95                   | 75                   | 65                   | 60                   | 100                  | 95                   | 75                   | 65                   | 60                   | 65                   | 65                   | 65                   | 65                   | 65                   | 65                   | 65                   | 65                   | 65                   | 65                   | 65                   | 65                   | 65                   | 65                   | 65                   |
|                     | (A-2)                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
|                     | (A-3)                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
|                     | (A-4)                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
| (B) (b-1) 脂肪酸エステル樹脂 | (b-1-1)                    | 2.5                  | 12.5                 | 15                   | 17.5                 | 20                   |                      | 5                    | 25                   | 35                   | 40                   |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
|                     | (b-1-2)                    |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
|                     | (b-1-3)                    |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
|                     | (b-1-4)                    |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
| (B) (b-2) 脂肪酸エステル樹脂 | (b-2-1)                    |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
|                     | (b-2-2)                    |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
|                     | (b-2-3)                    | 2.5                  | 12.5                 | 15                   | 17.5                 | 20                   |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
|                     | (b-2-4)                    |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
| (b-1)/(b-2)         | (b-2-5)                    |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
|                     | (b-2-6)                    |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
|                     | (b-2-7)                    |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
|                     | (b-2-8)                    |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
| 分散粒子                | 形状                         | 50/50                | 50/50                | 50/50                | 50/50                | 50/50                | -                    | 100/0                | 100/0                | 100/0                | 100/0                | 100/0                | 100/0                | 100/0                | 100/0                | 100/0                | 100/0                | 100/0                | 100/0                | 100/0                | 100/0                | 100/0                | 100/0                | 100/0                | 100/0                | 100/0                | 100/0                | 100/0                | 100/0                | 100/0                | 100/0                |
|                     | 粒径(μm)                     | 45                   | 30                   | 25                   | 25                   | 25                   | 20                   | 50                   | 45                   | 30                   | 25                   | 40                   | 35                   | 30                   | 25                   | 20                   | 15                   | 10                   | 5                    | 5                    | 5                    | 5                    | 5                    | 5                    | 5                    | 5                    | 5                    | 5                    | 5                    | 5                    | 5                    |
|                     | 熱安定性(%)                    | 2.3×10 <sup>12</sup> | 7.2×10 <sup>12</sup> | 3.6×10 <sup>12</sup> | 2.8×10 <sup>12</sup> | 2.1×10 <sup>12</sup> | 6.6×10 <sup>14</sup> | 1.6×10 <sup>13</sup> | 1.6×10 <sup>13</sup> | 4.1×10 <sup>12</sup> | 2.2×10 <sup>12</sup> | 1.7×10 <sup>12</sup> | 1.6×10 <sup>13</sup> | 4.1×10 <sup>12</sup> | 2.2×10 <sup>12</sup> | 1.7×10 <sup>12</sup> | 1.6×10 <sup>13</sup> | 4.1×10 <sup>12</sup> | 2.2×10 <sup>12</sup> | 1.7×10 <sup>12</sup> | 1.6×10 <sup>13</sup> | 4.1×10 <sup>12</sup> | 2.2×10 <sup>12</sup> | 1.7×10 <sup>12</sup> | 1.6×10 <sup>13</sup> | 4.1×10 <sup>12</sup> | 2.2×10 <sup>12</sup> | 1.7×10 <sup>12</sup> | 1.6×10 <sup>13</sup> | 4.1×10 <sup>12</sup> | 2.2×10 <sup>12</sup> |
|                     | 体積抵抗率(Ω・cm)                | 54                   | 43                   | 35                   | 30                   | 26                   | 60                   | 54                   | 45                   | 30                   | 25                   | 40                   | 35                   | 30                   | 25                   | 20                   | 15                   | 10                   | 5                    | 5                    | 5                    | 5                    | 5                    | 5                    | 5                    | 5                    | 5                    | 5                    | 5                    | 5                    | 5                    |
| 機械物性                | 引張強度(MPa)                  | 80                   | 100                  | 120                  | 190                  | 250                  | 50                   | 80                   | 80                   | 110                  | 110                  | 120                  | 110                  | 110                  | 110                  | 120                  | 110                  | 110                  | 110                  | 120                  | 110                  | 110                  | 120                  | 110                  | 110                  | 110                  | 120                  | 110                  | 110                  | 120                  | 110                  |
|                     | 引張伸び(%)                    | 78                   | 50                   | 43                   | 35                   | 30                   | 89                   | 78                   | 78                   | 49                   | 42                   | 38                   | 49                   | 49                   | 42                   | 38                   | 49                   | 49                   | 42                   | 38                   | 49                   | 49                   | 42                   | 38                   | 49                   | 49                   | 42                   | 38                   | 49                   | 49                   | 42                   |
|                     | 曲げ強度(MPa)                  | 2100                 | 1130                 | 870                  | 530                  | 350                  | 2600                 | 2100                 | 2100                 | 1100                 | 830                  | 500                  | 1100                 | 1100                 | 830                  | 500                  | 1100                 | 1100                 | 830                  | 500                  | 1100                 | 1100                 | 830                  | 500                  | 1100                 | 1100                 | 830                  | 500                  | 1100                 | 1100                 | 830                  |
|                     | 7/11 衝撃強度(J/m) 23℃<br>-50℃ | 100                  | 260                  | 660                  | 950                  | 950                  | 60                   | 90                   | 90                   | 180                  | 240                  | 270                  | 180                  | 180                  | 240                  | 270                  | 180                  | 180                  | 240                  | 270                  | 180                  | 180                  | 240                  | 270                  | 180                  | 180                  | 240                  | 270                  | 180                  | 180                  | 240                  |

【0061】

【表 2】

| 組               | 成           | 果              | 実施例                  |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      | 比較例                  |                      |                      |  |
|-----------------|-------------|----------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--|
|                 |             |                | -8                   | -9                   | -10                  | -11                  | -12                  | -13                  | -14                  | -15                  | -16                  | -17                  | -8                   | -9                   |                      |                      |                      |  |
| (A) ポリオキシメチレン樹脂 | (A-1)       |                |                      |                      | 65                   | 65                   |                      |                      |                      |                      |                      |                      | 75                   | 75                   | 75                   |                      |                      |  |
|                 | (A-2)       |                | 65                   |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |  |
|                 | (A-3)       |                |                      | 65                   |                      |                      | 65                   |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |  |
|                 | (A-4)       |                |                      |                      | 65                   |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |  |
|                 | (B) (b-1)   |                | 17.5                 | 17.5                 | 17.5                 | 17.5                 |                      |                      |                      | 7                    | 18                   | 2                    | 23                   |                      |                      |                      |                      |  |
| (B) (b-2)       | (b-1-1)     |                |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |  |
|                 | (b-1-2)     |                |                      |                      |                      |                      | 17.5                 |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |  |
|                 | (b-1-3)     |                |                      |                      |                      |                      |                      | 17.5                 |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |  |
|                 | (b-1-4)     |                |                      |                      |                      |                      |                      |                      | 17.5                 |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |  |
|                 | (b-2-1)     |                |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |  |
| (B) (b-2)       | (b-2-2)     |                |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |  |
|                 | (b-2-3)     |                | 17.5                 | 17.5                 |                      |                      | 17.5                 | 17.5                 | 17.5                 | 18                   | 7                    | 23                   | 2                    |                      |                      |                      |                      |  |
|                 | (b-2-4)     |                |                      |                      | 17.5                 |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |  |
|                 | (b-2-5)     |                |                      |                      |                      | 17.5                 |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |  |
|                 | (b-1)/(b-2) |                | 50/50                | 50/50                | 50/50                | 50/50                | 50/50                | 50/50                | 50/50                | 28/72                | 72/28                | 8/92                 | 92/8                 |                      |                      |                      |                      |  |
| 結               | 分散粒子        | 形状             | 体積電阻率 (Ω・cm)         | 体積電阻率 (Ω・cm)         | 体積電阻率 (Ω・cm)         | 体積電阻率 (Ω・cm)         | 体積電阻率 (Ω・cm)         | 体積電阻率 (Ω・cm)         | 体積電阻率 (Ω・cm)         | 体積電阻率 (Ω・cm)         | 体積電阻率 (Ω・cm)         | 体積電阻率 (Ω・cm)         | 体積電阻率 (Ω・cm)         | 体積電阻率 (Ω・cm)         | 体積電阻率 (Ω・cm)         | 体積電阻率 (Ω・cm)         |                      |  |
|                 |             | 結径 (μm)        | 1~4                  | 1~3                  | 1~4                  | 1~4                  | 1~4                  | 1~3                  | 1~4                  | 1~4                  | 1~4                  | 1~5                  | 1~3                  | 成形時に分解               | 成形時に分解               | 成形時に分解               |                      |  |
|                 | 熱安定性 (min)  | 20             | 35                   | 25                   | 25                   | 25                   | 35                   | 25                   | 25                   | 20                   | 30                   | 25                   | 25                   | 1.5×10 <sup>12</sup> | 1.5×10 <sup>12</sup> | 1.5×10 <sup>12</sup> |                      |  |
|                 |             | 体積抵抗率 (Ω・cm)   | 2.6×10 <sup>12</sup> | 2.5×10 <sup>12</sup> | 2.3×10 <sup>12</sup> | 2.6×10 <sup>12</sup> | 2.9×10 <sup>12</sup> | 2.7×10 <sup>12</sup> | 2.6×10 <sup>12</sup> | 2.6×10 <sup>12</sup> | 9.0×10 <sup>12</sup> | 2.3×10 <sup>12</sup> | 2.3×10 <sup>12</sup> | 2.3×10 <sup>12</sup> | 2.3×10 <sup>12</sup> | 2.3×10 <sup>12</sup> | 2.3×10 <sup>12</sup> |  |
|                 |             | 体積抵抗率 (Ω・cm)   | 10 <sup>12</sup>     | 10 <sup>12</sup>     | 10 <sup>12</sup>     | 10 <sup>12</sup>     | 10 <sup>12</sup>     | 10 <sup>12</sup>     | 10 <sup>12</sup>     | 10 <sup>12</sup>     | 10 <sup>12</sup>     | 10 <sup>12</sup>     | 10 <sup>12</sup>     | 10 <sup>12</sup>     | 10 <sup>12</sup>     | 10 <sup>12</sup>     | 10 <sup>12</sup>     |  |
| 果               | 機械物性        | 引張強度 (MPa)     | 32                   | 28                   | 29                   | 32                   | 25                   | 28                   | 32                   | 32                   | 34                   | 32                   | 35                   | 35                   | 35                   | 35                   |                      |  |
|                 |             | 引張伸度 (%)       | 160                  | 160                  | 190                  | 130                  | 100                  | 160                  | 140                  | 120                  | 150                  | 120                  | 110                  | 110                  | 110                  | 110                  |                      |  |
|                 |             | 曲げ強度 (MPa)     | 38                   | 34                   | 35                   | 38                   | 38                   | 35                   | 36                   | 38                   | 39                   | 39                   | 42                   | 42                   | 42                   | 42                   |                      |  |
|                 |             | 曲げ弾性率 (MPa)    | 640                  | 480                  | 530                  | 650                  | 680                  | 480                  | 660                  | 680                  | 700                  | 720                  | 830                  | 830                  | 830                  | 830                  |                      |  |
|                 |             | 71° 衝撃強度 (J/m) | 860                  | 950                  | 920                  | 790                  | 380                  | 760                  | 740                  | 700                  | 360                  | 440                  | 250                  | 250                  | 250                  | 250                  | 250                  |  |
|                 |             |                | 23℃                  |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |  |
|                 |             |                | -50℃                 |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |  |

【0062】

## 【発明の効果】

本発明の組成物は、従来の組成物に比較して、ポリキシメチレン樹脂の熱安定性を保持しつつ、著しく優れた耐衝撃性を有し、さらに帯電防止性能を有する組

成物であり、O A 機器、V T R 機器、音楽・映像・情報機器、通信機器、自動車  
内外装部品および工業雑貨に好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリオキシメチレン樹脂の熱安定性を保持しつつ、著しく優れた耐衝撃性を有し、さらに帯電防止性能を有する組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ポリオキシメチレン樹脂 40～99.5重量部、(B) (b-1) ポリエーテルエステルアミドと (b-2) 酸変性オレフィン系樹脂からなり、(b-1) / (b-2) の割合が10 / 90～90 / 10重量%の範囲である樹脂 0.5～60重量部からなる樹脂組成物であって、(A) 成分が連続相をとり、(B) 成分が球状または球が重なりあった形状の分散相で存在し、その分散粒子径が0.1～20  $\mu$  の範囲であるポリオキシメチレン樹脂組成物。

【選択図】 選択図なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000033]

1. 変更年月日 1990年 8月16日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
氏 名 旭化成工業株式会社
2. 変更年月日 2001年 1月 4日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
氏 名 旭化成株式会社